

REC'D PCT/PTO 04 FEB 2005

PCT/JP2004/004061

24. 3. 2004

523522

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

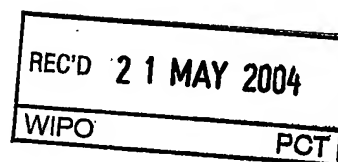
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 8 3 0 2 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 8 3 0 2 7 ]

出   願   人            積 水 化 成 品 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

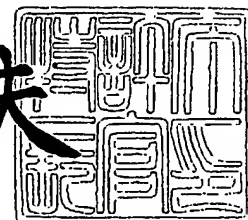


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 6 6 2 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSE-11115

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 3/12

【発明の名称】 シリカ被覆重合体粒子、その製造方法及び化粧料

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町大字泉 1 2 5 9

    【氏名】 野口 雄司

【特許出願人】

    【識別番号】 000002440

    【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065248

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野河 信太郎

    【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014203

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9716731

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ被覆重合体粒子、その製造方法及び化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、該重合体粒子の表面の少なくとも一部が露出するように設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなることを特徴とするシリカ被覆重合体粒子。

【請求項 2】 重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、該重合体粒子の表面の少なくとも一部が露出するように設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなる最大直径 3 ～ 50  $\mu\text{m}$  のシリカ被覆重合体粒子を含むことを特徴とする化粧料。

【請求項 3】 重合性ビニル系モノマー 100 重量部と、重合性ビニル系モノマーに対し不活性なポリアルコキシシロキサンオリゴマー 10 ～ 500 重量部と、重合開始剤 0.01 ～ 10 重量部とを均一に混合してモノマー組成物を得、該モノマー組成物中の前記重合性ビニル系モノマーを、懸濁安定剤の存在下で、水系懸濁重合させることで重合体粒子を得た後、前記ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを酸又は塩基触媒の存在下で縮合させることで前記重合体粒子の表面が少なくとも一部露出するようにシリカ被膜を形成することを特徴とするシリカ被覆重合体粒子の製造方法。

【請求項 4】 前記ポリアルコキシシロキサンオリゴマーが、300 ～ 3000 の重量平均分子量を有する請求項 3 に記載のシリカ被覆重合体粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカ被覆重合体粒子、その製造方法及び化粧料に関する。更に詳しくは、本発明は、優れた光の拡散反射性を有するシリカ被覆重合体粒子、その製造方法及び化粧料に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

塗料や化粧料等のように光の拡散反射性が望まれる分野において、種々の構成の重合体粒子が検討されている。例えば、重合体粒子の表面を他の重合体や無機物で覆った複合粒子が知られている。

**【0003】**

この内、後者の重合体粒子の表面を無機物で覆った複合粒子は、重合体粒子と無機物の界面での屈折率を、前者の重合体同士の界面における屈折率より大きくすることができるという利点がある。また、後者の複合粒子は、前者の複合粒子より触感が良好であるという利点がある。

**【0004】**

重合体粒子の表面を無機物で覆った複合粒子は、例えば、特開平5-170924号公報（特許文献1）で報告されている。この公報では、熱可塑性物質の表面に、熱可塑性物質より小さく、かつ耐熱性の優れた物質を固定化した複合粒子が記載されている。この複合粒子は、熱可塑性物質を軟化点温度以上に昇温し、耐熱性の優れた物質と熱可塑性物質とを攪拌することで機械的せん断力により複合粒子を得る方法である。

**【0005】****【特許文献1】**

特開平5-170924号公報

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

上記方法で得られる複合粒子は、熱可塑性物質の表面が耐熱性の優れた物質で略均一に覆われた構成を有しており、熱可塑性物質の粒子よりも光の拡散反射性がある程度向上しているものの、更なる向上が望まれている。

**【0007】**

また、上記方法では、熱可塑性物質に機械的せん断力が加えられるため、熱可塑性物質はこのせん断力に耐えることが必要であり、使用できる物質に制限があるという課題がある。

**【0008】**

更に、上記方法に付す前に、予め熱可塑性物質を製造しておく必要があり、製造コストを抑える観点から、更なる工程の削減が望まれている。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の発明者は、上記の課題を解決すべく、鋭意研究した結果、重合性モノマーを、重合性ビニル系モノマーに対し共重合性を有さないポリアルコキシシロキサンオリゴマーの存在下、水系懸濁重合後、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを縮合させることで、重合体粒子の表面が少なくとも一部露出するようにポリアルコキシシロキサンオリゴマー由来のシリカ被膜を形成でき、得られたシリカ被覆重合体粒子は、光の拡散反射性に優れていることを意外にも見出し本発明に至った。

#### 【0010】

かくして本発明によれば、重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、該重合体粒子の表面の少なくとも一部が露出するように設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなることを特徴とするシリカ被覆重合体粒子が提供される。

#### 【0011】

更に、本発明によれば、重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、該重合体粒子の表面の少なくとも一部が露出するように設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなる最大直径3～50  $\mu\text{m}$ のシリカ被覆重合体粒子を含むことを特徴とする化粧料が提供される。

#### 【0012】

また、本発明によれば、重合性ビニル系モノマー100重量部と、重合性ビニル系モノマーに対し不活性なポリアルコキシシロキサンオリゴマー10～500重量部と、重合開始剤0.01～10重量部とを均一に混合してモノマー組成物を得、該モノマー組成物中の前記重合性ビニル系モノマーを、懸濁安定剤の存在下で、水系懸濁重合させることで重合体粒子を得た後、前記ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを酸又は塩基触媒の存在下で縮合させることで前記重合体粒子

の表面が少なくとも一部露出するようにシリカ被膜を形成することを特徴とするシリカ被覆重合体粒子の製造方法が提供される。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のシリカ被覆重合体粒子は、図1の断面図に示されるように、球状又は略球状の重合体粒子1の表面の少なくとも一部が露出するようにシリカ被膜2で被覆されている異方性を有する構造である。このような構造を有することで、球状シリカ粒子や、重合体粒子の表面をシリカで完全に覆った複合粒子のような異方性のない粒子に比べ、複雑な光の反射及び屈折が起こり、その結果として強い光の拡散反射性を発現できる。

### 【0014】

以下、本発明のシリカ被覆重合体粒子をその製造方法を参照しつつ説明する。

### 【0015】

まず、本発明に使用できる重合性ビニル系モノマーは特には限定されない。例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-*e*-*r*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*n*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレン及びその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、

### 【0016】

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチ

ル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、

#### 【0017】

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、

#### 【0018】

場合によってはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等も使用できる。またビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタリン塩等を本発明の効果を妨げない範囲で1種もしくは2種以上組み合わせて使用することもできる。

#### 【0019】

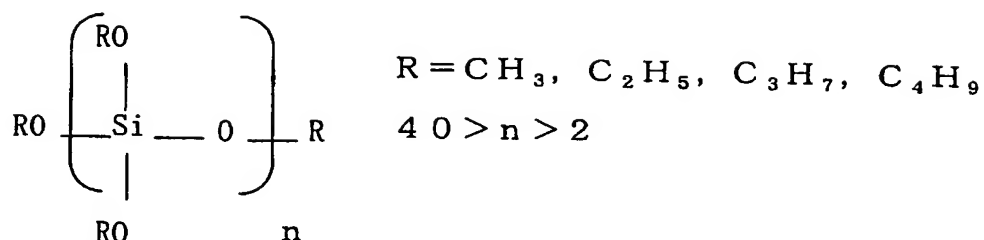
この中でも、コストの面で安価なスチレンやメタクリル酸メチル等が好ましい。また、重合体粒子はエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン等の2つ以上の官能基を持つモノマーで架橋されていてもよい。

#### 【0020】

本発明において、シリカ被膜の前駆体であるポリアルコキシシロキサンオリゴマーは、重合性ビニル系モノマーに不活性（共重合しないことを意味する）であり、以下に示すような構造式のものが使用できる。

【0021】

【化1】



【0022】

上記構造式の内、例えば、ポリメトキシシロキサン、ポリエトキシシロキサン、ポリプロポキシシロキサン、ポリブトキシシロキサン等のオリゴマーが挙げられる。これらの中でも、難水溶性で、樹脂との相分離が良好であるポリメトキシシロキサンオリゴマー、ポリブトキシシロキサンオリゴマーが好ましく、特に好ましいものは重量平均分子量が300～3000のポリメトキシシロキサンオリゴマー、ポリブトキシシロキサンオリゴマーである。

【0023】

テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等の上記分子式でn = 1～2であるような低分子量アルコキシシロキサンでは、官能基の加水分解時に、水溶性が強くなるため、モノマー滴中に安定に存在させることが難しく好ましくない。また、上記分子式でn = 40以上となるようなポリアルコキシシロキサンオリゴマーは、重合性ビニル系モノマーとの相溶性や縮合性が低下するので好ましくない。ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの添加量は、重合性ビニル系モノマー100重量部に対して、10～500重量部が好ましく、更に好ましくは20～300重量部である。10重量部未満の場合、本発明の被覆状態に被覆することが困難であり、500重量部より多い場合、重合体粒子が一部露出した状態になりにくいため好ましくない。

【0024】

また、これらのポリアルコキシシロキサンオリゴマーに紫外線吸収等の機能付加の目的で、珪素系以外の加水分解性アルコキシ金属化合物を添加することもできる。



## 【0025】

重合性ビニル系モノマーの重合には重合開始剤が使用される。重合開始剤としては、通常、水系懸濁重合に用いられる油溶性の過氧化物系重合開始剤あるいはアゾ系重合開始剤が挙げられる。具体的には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の過氧化物系重合開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3-ジメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-イソプロピルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、(2-カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤が挙げられる。

## 【0026】

この中でも、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等が、重合開始剤の分解速度等の点で好ましい。重合開始剤は重合性ビニル系モノマー100重量部に対して、0.01~10重量部用いるのが好ましく、更に好ましくは0.1~5.0重量部である。

## 【0027】

なお、シリカ被膜を着色するために、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム等の酸化金属系顔料を使用してもよい。しかし、有機系顔料や水酸化金属系顔料、染料等は焼結時に燃焼又は構造変化を起こすため好ましくない。

## 【0028】

上記重合性ビニル系モノマーと、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーと、重合開始剤と、その他の成分は、公知の方法により均一に混合されてモノマー組成物となる。

#### 【0029】

次に、モノマー組成物を水系懸濁重合させるための水性媒体としては、水、又は水とアルコールのような水溶性溶媒との混合媒体が挙げられる。水性媒体の使用量は、懸濁重合粒子の安定化を図るために、通常、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーの合計100重量部に対して、100～1000重量部である。

#### 【0030】

また、水系での乳化粒子の発生を抑えるために、亜硝酸塩類、亜硫酸塩類、ハイドロキノン類、アスコルビン酸類、水溶性ビタミンB類、クエン酸、ポリフェノール類等の水溶性の重合禁止剤を用いてもよい。

#### 【0031】

更に必要に応じて水性媒体に懸濁安定剤を添加してもよい。例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等難水溶性無機化合物の分散安定剤等が挙げられる。この中でも第三リン酸カルシウムや複分解生成法によるピロリン酸マグネシウムやピロリン酸カルシウム、コロイダルシリカは、重合体粒子を安定して得ることが可能であるため好ましい。

#### 【0032】

また、上記懸濁安定剤と、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤とを併用することも可能である。

#### 【0033】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カ

リ等の脂肪酸油、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

#### 【0034】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

#### 【0035】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

#### 【0036】

両性イオン界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノオキサイドや、リン酸エステル系又は亜リン酸エステル系界面活性剤が挙げられる。

#### 【0037】

これら懸濁安定剤や界面活性剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよいが、得られる重合体粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その懸濁安定剤の選択や使用量を適宜調整して使用される。通常、懸濁安定剤の添加量は、重合性ビニル系モノマー100重量部に対して0.5～15重量部であり、界面活性剤の添加量は、水性媒体100重量部に対して0.001～0.1重量部である。

#### 【0038】

このようにして調整された水性媒体にモノマー組成物を添加して、水系懸濁重合を行う。

## 【0039】

モノマー組成物の分散方法として、例えば、水性媒体中にモノマー組成物を直接添加し、プロペラ翼等の攪拌力によりモノマー滴として水性媒体に分散させる方法、ローターとステーターから構成される高せん断力を利用する分散機であるホモミキサー、もしくは超音波分散機等を用いて分散させる方法等が挙げられる。この内、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー等のモノマー液滴同士の衝突や機壁への衝突力を利用した高圧型分散機やMPG（マイクロポーラスガラス）多孔膜を通してモノマー組成物を水性媒体中に圧入させる等の方法によって分散させれば、粒子径をより均一にそろえられて好ましい。

## 【0040】

次いで、モノマー組成物が球状のモノマー滴として分散された水性媒体を、加熱することにより懸濁重合を開始する。重合反応中は、水性媒体を攪拌するのが好ましく、その攪拌は例えば、モノマー滴の浮上や重合後の粒子の沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。懸濁重合において、重合温度は30～100℃程度にするのが好ましく、更に好ましくは、40～80℃程度である。そしてこの重合温度を保持する時間としては、0.1～20時間程度が好ましい。

## 【0041】

なお、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーの沸点が重合温度付近又は重合温度以上である場合には、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーが揮発しないように、オートクレープ等の耐圧重合設備を使用して、密閉下あるいは加圧下で重合させるのが好ましい。

## 【0042】

次に、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを縮合させることで本発明のシリカ被覆重合体粒子を得ることができる。ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合方法としては、酸触媒や塩基触媒を用いた脱水縮合が挙げられる。酸触媒及び塩基触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硝酸アンモニウム等を用いることができる。なお、製造容器が鋼製やステンレス製である場合、腐食等の面から、塩基性の水酸化ナトリウムやアンモニア等が好ましい。触媒の添加量は、ポリアルコキシシロキサンオリゴマー1

00重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。より好ましくは、1～15重量部である。

#### 【0043】

縮合後、必要に応じて、懸濁安定剤を塩酸等により分解し、シリカ被覆重合体粒子を吸引ろ過、遠心脱水、遠心分離、加圧脱水等の方法により含水ケーキとして分離し、更に、得られた含水ケーキを水洗し、乾燥して目的のシリカ被覆重合体粒子を得ることができる。

#### 【0044】

上記のように本発明の製造方法は、高せん断力を加えてシリカ粒子を重合体粒子に被覆する方法ではないため、T<sub>g</sub>（ガラス転移点）が80℃より低い耐熱性のない重合体の粒子でも容易に被覆することができる。なお、T<sub>g</sub>が80℃より低い重合体としては、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸n-ブチル、ポリアクリル酸イソブチル、ポリアクリル酸ラウリル、ポリアクリル酸ステアリル、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸n-ブチル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸ラウリル、ポリメタクリル酸ステアリル、ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

#### 【0045】

本発明のシリカ被覆重合体粒子は、大きさ及び形状は特に限定されない。上記シリカ被覆重合体粒子の製造方法によれば、1～100μmの最大直径の粒子を得ることができる。ここで、粒子の最大直径の調整は、モノマー組成物と水との混合条件、懸濁安定剤や界面活性剤等の添加量及び上記攪拌機の攪拌条件、分散条件を調整することで可能である。

#### 【0046】

本発明は、3～13%の鏡面反射率（定義は実施例に記載）のシリカ被覆重合体粒子を提供することができる。この値は、重合体粒子がシリカ被膜で完全に覆われた場合の約14%よりも低い値であり、本発明のシリカ被覆重合体粒子が光の拡散反射性に優れていることを示している。鏡面反射率が3～13%の場合、シリカ被覆重合体粒子をファンデーション等の化粧料に使用した場合、使用時の

不自然な光の反射を防止でき、自然な仕上がりを期待することができる。鏡面反射率が3%未満である場合、ほとんど光を反射せず、化粧料に配合した場合、艶を低下させるため好ましくない。13%より大きい場合は、正反射方向の光の反射が強く、化粧料に配合した場合、不自然なてかりの原因となり好ましくない。より好ましい鏡面反射率は5～13%の範囲である。

#### 【0047】

本発明のシリカ被覆重合体粒子は、化粧料や塗料の原料として使用することが好適である。

#### 【0048】

化粧料に使用する場合、最大直径としては3～50  $\mu\text{m}$ 程度が、使用感の観点から好ましい。50  $\mu\text{m}$ を超えると、使用感が悪化する場合がある。特に好ましくは、より感触が滑らかになる3～20  $\mu\text{m}$ 程度である。

#### 【0049】

具体的な化粧料としては、おしろい、ファンデーション等の固形状化粧料、ベビーパウダー、ボディーパウダー等のパウダー状化粧料、化粧水、乳液、クリーム、ボディーローション等の液状化粧料等が挙げられる。

#### 【0050】

本発明の化粧料には、シリカ被覆重合体粒子に加えて、必要な他の成分を使用することができる。例えば、肌とのすべり性向上のため、有機微粒子や球状シリカ等と混合して用いることができる。また、光学的な機能の向上や触感の向上のため、マイカ、タルク等の無機化合物、酸化鉄、酸化チタン、群青、紺青、カーボンブラック等の着色用顔料、又はアゾ系等の合成染料等を添加することができる。液状化粧料の場合、液状の媒体として、特には限定されないが、水、アルコール、炭化水素、シリコンオイル、植物性又は動物性油脂等を用いることもできる。

#### 【0051】

また、これらの化粧料には、上記他の成分以外に、保湿剤、抗炎症剤、美白剤、UVケア剤、殺菌剤、制汗剤、清涼剤、香料等を添加することにより、各種機能を追加することもできる。

## 【0052】

## 【実施例】

本発明シリカ被覆重合体粒子の最大直径、鏡面反射率、Tgは以下の方法で測定した。

## 【0053】

## (最大直径の測定方法)

最大直径の測定方法は、マルチイメージアナライザー（ベックマン・コールター株式会社製）を用いて行った。マルチイメージアナライザーは、粒子がアパチャーを通過する時、アパチャーチューブ後方のストロボにより光線を照射し、アパチャーを通過する個々の粒子の投影画像をCCDカメラにより撮影するものであり、最大直径を数平均値として算出する装置である。なお、最大直径の値は、粒子1000～1500個の測定値の数平均値である。

測定方法を以下に示す。

## 【0054】

## ・装置準備

100  $\mu$ mのアパチャーを装置にセットし、CCDカメラにアパチャーの細孔部の全体像が映るように位置を調節した。ピントの調節は、まずアパチャーの細孔部にピントを合わせ、ピント調節用つまみを4目盛り戻した位置とした。

## 【0055】

## ・試料調製

試料0.01gを10mlのノニオン系界面活性剤0.1%水溶液に分散させた。

## 【0056】

## ・測定

装置備え付けのビーカーにISOTON II（ベックマン・コールター株式会社製）を満たし、これに調整した試料分散溶液を1～3滴ピペットで滴下した。ビーカー中は試料が沈降しないように緩く攪拌し、測定はマルチイメージアナライザー取扱説明書（ベックマン・コールター株式会社）に従い、アパチャーを通過する粒子をレンズ倍率40倍のCCDカメラで1000～1500個撮影し

、撮影した粒子画像それぞれを、画素校正值  $0.219\mu\text{m}$  として最大直径を測定した。

#### 【0057】

(鏡面反射率の測定方法)

##### ・試料調製

50mm×100mmに切断した白黒隠蔽紙(BYK-Gardner社製)の全面に両面テープ(日東電工社製:NITTO TAPE)を貼り、粘着面に粒子1gを載せ、化粧用のスポンジを用い均等に縦横方向に各10回ずつ伸ばした後、余分な粒子を1.5kg/cm<sup>2</sup>の圧縮空気を試料から20cm程離れた場所から30秒間全面に吹き付けて払い落とし、下地が黒色の部分の鏡面反射率を測定した。

#### 【0058】

##### ・測定

鏡面反射率の測定には、VGS-300A及びVGS-SENSOR(日本電色工業社製)を用いて、JIS Z8741に準拠して、粒子付着面に対し、入射光60°での鏡面反射率を測定した。測定回数は5回とし、平均値を本明細書における鏡面反射率とする。

#### 【0059】

(Tgの測定方法)

Tgの測定はTG/DTA6200(セイコーインスツルメンツ社製)を用いて行った。

#### 【0060】

##### ・測定

アルミ製オープン容器(セイコーインスツルメンツ社製)に試料を約0.02g秤量し、TG/DTA6200のオートサンプラーにセットした。5℃/分で昇温を行い、空気雰囲気下、室温(約25℃)から400℃までの示差熱分析を行った。

#### 【0061】

##### ・解析



上記操作により得られたグラフ（縦軸：温度、横軸：時間）より、ポリマーの  $T_g$  に由来するグラフの変極点部分を探し出し、その変極点を  $T_g$  温度とした。なお、 $T_g$  の存在しないものは、測定対象物の分解が始まるまで、変極点がなく、直線的に温度が上昇する。

#### 【0062】

（シリカ被覆重合体粒子の確認方法）

シリカ被覆重合体粒子の確認方法は、シリカ被覆重合体粒子の水分散体を、一滴スライドガラス上に滴下し、ナトリウムランプを光源とした顕微鏡（使用レンズ：600倍）にて、実施例記載のシリカ被覆重合体粒子を目視観測する方法である。

#### 【0063】

##### 実施例 1

水 200 g に対し、懸濁安定剤として複分解法によるピロリン酸マグネシウム 5 g を混合させた分散媒を、500 ml セパラブルフラスコに入れ、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム 0.04 g、重合禁止剤として亜硝酸ナトリウム 0.02 g を分散媒に溶解させた。

#### 【0064】

別途、単官能性の重合性ビニル系モノマーとしてメタクリル酸メチル 70 g、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS57（三菱化学社製：平均分子量1300～1500、上記構造式中Rはメチル、nの平均は15～18）30 g、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.25 gを均一に溶解してなるモノマー組成物を調製した。

#### 【0065】

このモノマー組成物を上記分散媒に加えて、ホモミキサー（IKA社製 商品名：ULTRA TURRAX T-25）にて8000 rpmで約10秒間攪拌して、モノマー組成物を微分散した。セパラブルフラスコに攪拌翼、温度計及び還流冷却器を取り付け、窒素置換後、60℃の恒温水槽（ウォーターバス）中に設置した。セパラブルフラスコ内を攪拌速度200 rpmで攪拌を継続させ、セパラブルフラスコ内のモノマー組成物を加えた分散媒の温度が60℃になって

から10時間懸濁重合を行うことで重合性ビニル系モノマーを重合させ、水酸化ナトリウム2gを添加して、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合を行った。

#### 【0066】

次いで、セパラブルフラスコを恒温水槽より取り出し、セパラブルフラスコ内を攪拌しながらセパラブルフラスコ内の反応液を室温まで冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して懸濁安定剤を分解し、重合体粒子の表面の一部が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた粒子を、濾紙を用いたブフナー漏斗で吸引濾過し、1.2Lのイオン交換水で洗浄し懸濁安定剤を除去し、乾燥させることで目的の粒子を取り出した。得られたシリカ被覆重合体粒子の最大直径は $5.8\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは $105^{\circ}\text{C}$ である。また、この粒子の鏡面反射率を表1に示す。

#### 【0067】

##### 実施例2

メタクリル酸メチルを30g、MKCシリケートMS57を70g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.15gに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面の一部が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の最大直径は $116.3\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは $105^{\circ}\text{C}$ である。

#### 【0068】

##### 実施例3

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS51(三菱化学社製:平均分子量500~700、上記構造式中Rはメチル、nの平均は5~10)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面の一部が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の最大直径は $6.4\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは $105^{\circ}\text{C}$ である。また、この粒子の鏡面反射率を表1に示す。

#### 【0069】

##### 実施例4

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS58B15 (三菱化学社製: 平均分子量1600~1800、上記構造式中Rはブチル、nの平均は11~13) を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面の一部が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の最大直径は17.1  $\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは105℃である。

#### 【0070】

##### 実施例5

重合性ビニル系モノマーとしてスチレンを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面の一部が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の最大直径は12.5  $\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは84℃である。また、この粒子の鏡面反射率を表1に示す。

#### 【0071】

##### 実施例6

重合性ビニル系モノマーとしてアクリル酸n-ブチルを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面の一部が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の最大直径は19.5  $\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは-54℃である。また、この粒子の鏡面反射率を表1に示す。

#### 【0072】

##### 比較例1

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの代わりに、テトラメトキシシラン (信越化学社製KBM04) を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でシリカ被覆重合体粒子を得たが、得られた粒子は、強く凝集した不定形な形状で、500  $\mu\text{m}$ より大きな塊であった。

#### 【0073】

##### 比較例2

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの代わりに、重合性ビニル系モノマーと

重合性を有する $\gamma$ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン（東レダウコーニングシリコン社製SZ6030）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で粒子を得たが、得られた粒子は、重合体ビニル系モノマー由来の樹脂部が粒子中に分散していた。

#### 【0074】

##### 比較例3

水900gに対し、懸濁安定剤として複分解法によるピロリン酸マグネシウム18gを混合させた分散媒を、2Lステンレスビーカーに入れ、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.18g、重合禁止剤として亜硝酸ナトリウム0.1gを分散媒に溶解させた。

#### 【0075】

別途、単官能性の重合性ビニル系モノマーとしてメタクリル酸メチル270g、ジメタクリル酸エチレングリコール30g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3gを均一に溶解してなるモノマー組成物を調製した。

#### 【0076】

このモノマー組成物を上記分散媒に加えて、ホモミキサー（特殊機化工業社製TKホモミキサー）にて4000rpmで約10秒間攪拌して、モノマー組成物を微分散した。攪拌機、温度計を備え付けた重合機に分散媒を入れ、50℃で5時間攪拌を続けて懸濁重合を完了した。

#### 【0077】

冷却後、懸濁液に塩酸を加え、懸濁安定剤を分解し、重合体粒子を単離した後水洗し、減圧乾燥することで、球状重合体粒子（最大直径13.1 $\mu$ m）を得た。この球状重合体粒子は、架橋構造を有しているため、粒子の加熱による分解が始まる260℃までの間で、T<sub>g</sub>は確認できなかった。

#### 【0078】

球状重合体粒子21gとアエロジルR972（日本アエロジル社製、最大直径16nm）9gをハイブリダイザー（奈良機械工業社製）で50℃、14000rpmで5分間処理し、表面をシリカ粒子で被覆した複合粒子を得た（最大直径13.6 $\mu$ m）。この粒子の鏡面反射率を表1に示す。

## 【0079】

## 比較例4

重合性モノマーとしてアクリル酸n-ブチル300gを用いたことと、乾燥時に粒子の凝集を防止するためアエロジルR972（日本アエロジル社製、最大直径16nm）3gを加え、混合したこと以外は、比較例1と同様にして、球状重合体粒子（最大直径21.1 $\mu$ m）を得た。この球状重合体粒子のT<sub>g</sub>は-54℃である。

## 【0080】

球状重合体粒子21gとアエロジルR972（日本アエロジル社製、最大直径16nm）9gをハイブリダイザー（奈良機械工業社製）で50℃、14000rpmで5分間処理したところ、装置のせん断力に耐え切れなかった粒子が溶融後に硬化し、膜状の付着物として装置の壁面に残った。

## 【0081】

【表1】

	鏡面反射率 (%)
実施例1	11.3
実施例3	11.7
実施例5	9.6
実施例6	10.9
比較例3	14.7
シリカ粒子	16.9

シリカ粒子：トクシールU

（トクヤマ社製、粒子径14 $\mu$ m）

## 【0082】

上記実施例及び比較例から以下のことがわかる。

## 【0083】

実施例1～6と比較例1から、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの代わり

に単量体であるシランを使用すると、粒子が凝集してしまい、重合体粒子の表面が少なくとも一部露出するシリカ被覆重合体粒子を得ることができないことがわかる。

#### 【0084】

実施例1～6と比較例2から、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの代わりに重合性モノマーと重合性を有するシランを使用すると、重合性モノマーとシランとが重合することにより混合し、重合体粒子の表面が少なくとも一部露出するシリカ被覆重合体粒子を得ることができないことがわかる。

#### 【0085】

実施例1～6と比較例3から、重合体粒子の表面が少なくとも一部露出するシリカ被覆重合体粒子と露出しないシリカ被覆重合体粒子では、表1に示されているように、前者のほうが鏡面反射率が小さく、優れた拡散反射性を有することがわかる。

#### 【0086】

実施例6と比較例4から、本発明の製造方法が、重合体粒子の種類に限定されず、T<sub>g</sub>が低い場合でもシリカ被覆重合体粒子を提供できることがわかる。

#### 【0087】

##### 【発明の効果】

以上に述べたように、本発明のシリカ被覆重合体粒子は、光の拡散反射性に優れ、例えば化粧料に配合することで、正反射方向の光の反射を抑えることができるの、自然な仕上がり期待できる。更に、本発明のシリカ被覆重合体粒子の製造方法は、強力な機械的せん断力をかけることなく製造できるため、T<sub>g</sub>の低い重合体粒子にも容易にシリカを被覆することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のシリカ被覆重合体粒子の概略断面図である。

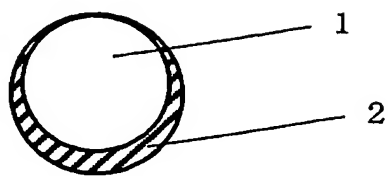
##### 【符号の説明】

- 1 重合体粒子
- 2 シリカ被膜

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光の拡散反射性に優れたシリカ被覆重合体粒子を提供することを課題とする。

【解決手段】 重合体粒子と、該重合体粒子の表面の少なくとも一部が露出するように設けられたシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなることを特徴とするシリカ被覆重合体粒子により上記課題を解決する。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 3 - 0 8 3 0 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 4 4 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 5 年 8 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号
氏 名	積水化成品工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**